

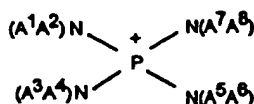


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 31/02, C07C 17/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/32532</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Juli 1998 (30.07.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00332</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1998 (22.01.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 02 282.0 23. Januar 1997 (23.01.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PASENOK, Sergej [UA/DE]; Am Flachland 56, D-65779 Kelkheim (DE). APPEL, Wolfgang [DE/DE]; Taunusstrasse 74A, D-65779 Kelkheim (DE). PFIRMANN, Ralf [DE/DE]; Schüllerstrasse 18, D-64347 Griesheim (DE). WESSEL, Thomas [DE/DE]; Wächtersbacher Strasse 11, D-60386 Frankfurt (DE). SCHACH, Thomas [DE/DE]; Troppauerstrasse 7B, D-64579 Gernsheim (DE). SCHUBERT, Hans [DE/DE]; Hölderlinstrasse 56, D-65779 Kelkheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BY, CA, CN, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: **AMIDOPHOSPHONIUM-SALT-CONTAINING CATALYST FOR HALOGEN-FLUORINE EXCHANGE REACTIONS**

(54) Bezeichnung: **AMIDOPHOSPHONIUMSALZ ENTHALTENDER KATALYSATOR FÜR HALEX-REAKTIONEN**



B⁻ (I)

(57) Abstract

A catalyst for halogen-fluorine exchange reactions of aromatic compounds essentially consists of a mixture of one or more compounds (a) and at least one compound (b), (c) and/or (d). (a) is an amidophosphonium salt of formula (I), in which A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶, A⁷ and A⁸ are the same or different and independently represent a straight- or branched-chain alkyl or alkenyl with 1 to 12 carbon atoms, cycloalkyl with 4 to 8 carbon atoms, aryl with 6 to 12 carbon atoms, aralkyl with 7 to 12 carbon atoms, or A¹A², A³A⁴, A⁵A⁶, A⁷A⁸ are independent, the same or different and are joined together directly or via O or N-A⁹ into a ring with 3 to 7 members; A⁹ stands for an alkyl with 1 to 4 carbon atoms and B⁻ represents a monovalent acid radical or the equivalent of a polyvalent acid radical; (b) is a quaternary ammonium salt; (c) is a quaternary phosphonium salt; (d) is a crown ether or polyether of formula (IV) R¹⁰-(O-C_xH_{2x})_r-OR¹¹, in which R¹⁰ and R¹¹ are the same or different and represent a linear or branched alkyl radical with 1 to 16, preferably 1 to 8, carbon atoms; x is an integer from 2 to 6, preferably 2 to 3; and r is an integer from 0 to 20, preferably 1 to 18, in particular 4 to 14.

(57) Zusammenfassung

Katalysator für Halogen-Fluor-Austauschreaktionen an Aromaten, bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen a) sowie mindestens einer Verbindung gemäß b), c) und/oder d), wobei a) ein Amidophosphoniumsalz der Formel (I), worin $A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6, A^7, A^8$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, für ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, oder $A^1A^2, A^3A^4, A^5A^6, A^7A^8$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und direkt oder über O oder N- A^9 miteinander zu einem Ring mit 3 bis 7 Ringgliedern verbunden sind, A^9 für ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und B⁻ einen einwertigen Säurerest oder das Äquivalent eines mehrwertigen Säurerests bedeutet, (b) ein quartäres Ammoniumsalz, (c) ein quartäres Phosphoniumsalz, (d) ein Kronenether oder ein Polyether der Formel (IV) $R^{10}-(O-C_xH_{2x})_r-OR^{11}$, worin R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16, vorzugsweise 1 bis 8, Kohlenstoffatomen bedeuten; x eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 3, und r eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 4 bis 14, ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

AMIDOPHOSPHONIUMSALZ ENTHALTENDER KATALYSATOR FÜR HALEX-REAKTIONEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Katalysatorsystem zur Herstellung von Fluor enthaltenden Verbindungen mittels einer Halogen-Fluor-Austauschreaktion.

Fluor enthaltende Verbindungen finden unter anderem in flüssigkristallinen Mischungen Anwendung (EP 0 602 596).

Die Halogen-Fluor-Austauschreaktion ist auch unter dem Namen Halex-Reaktion bekannt. Sie stellt eine häufig praktizierte Methode dar, Fluor-Substituenten in eine Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, einzuführen.

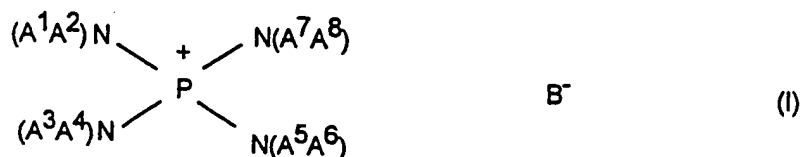
Bei aromatischen Verbindungen, insbesondere bei aktivierten aromatischen Verbindungen, verläuft der Halogen-Fluor-Austausch im Sinne einer nucleophilen Substitution. Zur Durchführung dieser Reaktion werden vergleichsweise hohe Reaktionstemperaturen benötigt, die häufig zwischen 200 und 300°C liegen, wodurch zum Teil erhebliche Anteile an Zersetzungsprodukten entstehen. Im allgemeinen kann auf ein Lösungsmittel nicht verzichtet werden, so daß die Raum/Zeitausbeuten im Vergleich zu lösungsmittelfreien Verfahren deutlich niedriger liegen. Als Alternative hierzu können herkömmliche Phasentransfer-Katalysatoren verwendet werden, durch die sich einige der vorstehend genannten Nachteile verringern lassen.

Andere Probleme, wie eine schlechte Rührbarkeit der Reaktionssuspension bei lösungsmittelfreien Verfahren, bleiben weiter bestehen. Bislang wurden als Phasentransfer-Katalysatoren quartäre Alkylammonium- oder Alkylphosphoniumsalze (US-PS 4287374), Pyridiniumsalze (WO 87/04194), Kronenether oder Tetraphenylphosphoniumsalze (J.H. Clark et al., Tetrahedron Letters 28 [1987], Seiten 111 bis 114) verwendet. Diese Phasentransferkatalysatoren weisen zum Teil vergleichsweise geringe Aktivität auf und sind unter den für die Durchführung der Reaktion erforderlichen Temperaturen nur mäßig stabil.

In Anbetracht dieser Einschränkungen und Nachteile besteht ein großes Bedürfnis nach einem verbesserten Katalysatorsystem, durch das die den bekannten Verfahren innewohnenden Nachteile, insbesondere hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten, vermieden und zudem die gewünschten Fluor enthaltenden Verbindungen, insbesondere auch nicht-aktivierte aromatische Verbindungen, in guter bis sehr guter Ausbeute bei niedrigeren Reaktionstemperaturen und kürzeren Reaktionszeiten erhalten werden.

Es wurde gefunden, daß ein Gemisch aus einem Amidophosphoniumsalz der Formel (I) mit einem oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der quartären Ammoniumsalze, quartären Phosphoniumsalze und/oder der Polyether überraschenderweise die vorstehend genannten Forderungen erfüllt.

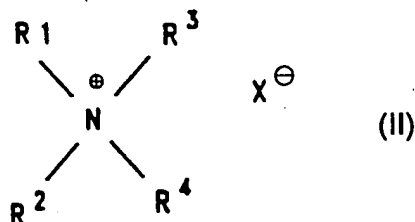
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator für Halogen-Fluor-Austauschreaktionen an Aromaten, bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen der Komponente a) sowie mindestens einer Verbindung der Komponenten b), c) und/oder d), wobei die Komponenten a) ein Amidophosphoniumsalz der Formel (I)



worin $A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6, A^7, A^8$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, für ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, oder $A^1 A^2, A^3 A^4, A^5 A^6, A^7 A^8$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und direkt oder über O oder N- A^9 miteinander zu einem Ring mit 3 bis 7 Ringgliedern verbunden sind, A^9 für ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und B^- einen einwertigen Säurerest oder das Äquivalent eines mehrwertigen Säurerests bedeutet.

3

b) eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel (II)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und

einen linearen oder verzweigten Alkoxypolyoxyalkyl-Rest der Formel $-(C_mH_{2m}O)_pR^5$ bedeuten, worin R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16, vorzugsweise 1 bis 8, Kohlenstoffatomen oder für C_1 - C_4 -Alkyl-aryl, insbesondere Benzyl, steht, m eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, und p eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10, bedeuten; oder

einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18, Kohlenstoffatomen;

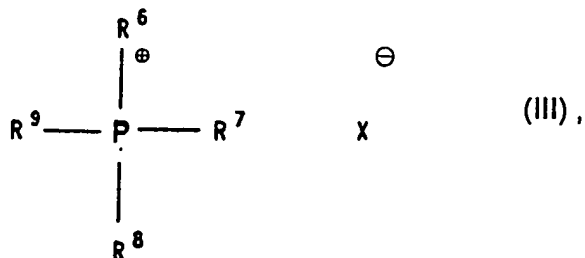
oder einen unsubstituierten Phenyl- oder Naphthylrest; oder einen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, wobei die Substituenten die Bedeutung Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Nitro, CF_3 oder Cyano haben; und

X^\ominus ein Anion, vorzugsweise F^- , HF_2^- , Cl^- , I^- , Br^- , BF_4^- , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, $C_6H_5-SO_3^-$, $p-CH_3-C_6H_4SO_3^-$, HSO_4^- , PF_6^- oder $CF_3SO_3^-$, ist;

und

4

c) eine quartäre Phosphoniumverbindung der Formel (III)



worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und

einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 16, Kohlenstoffatomen; oder einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest oder einen C_1 - C_4 -Alkyl-arylrest, wobei Aryl die Bedeutung Phenyl oder Naphthyl hat und die besagten Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Nitro oder Cyano bedeuten;

X^{\ominus} wie vorstehend definiert ist; und

d) ein Kronenether oder ein Polyether der Formel (IV)



worin

R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16, vorzugsweise 1 bis 8, Kohlenstoffatomen bedeuten;

x eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 3, und

r eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 4 bis 14, ist.

Der erfindungsgemäße Katalysator umfaßt alle denkbaren Kombinationen einer Verbindung gemäß a) mit einer Verbindung gemäß b) oder mit einer Verbindung gemäß c) oder mit einer Verbindung gemäß d) oder mit einem Gemisch aus b) und c), oder b) und d), oder c) und d), oder b), c) und d), wobei die genannten Verbindungen gemäß a) bis d) selbst jeweils ebenfalls eine Mischung von entsprechenden Verbindungen sein können.

Besonders bevorzugt ist ein Katalysator, bestehend aus Komponente a) und b), wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 einen linearen oder verzweigten Alkoxypolyoxyalkyl-Rest der Formel $-(C_mH_{2m}O)_pR^5$ - bedeutet, oder bestehend aus Komponente a) und d).

Die Mischungsverhältnisse der Komponente a) mit den Komponenten b), c) und/oder d) können in weiten Grenzen schwanken, mit der Maßgabe, daß die Komponente a) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, des gesamten Katalysators ausmacht.

Besonders bevorzugt ist ein Katalysator, bestehend aus den Komponenten a) und d), insbesondere im Verhältnis a) : d) zwischen 2:1 bis 1:20, bevorzugt 1:1 bis 1:15, besonders bevorzugt 1:2 bis 1:10.

Komponente a):

Man kann eine Verbindung der Formel (I), worin A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , A^6 , A^7 , A^8 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl, insbesondere Alkyl, mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkyl mit 4 bis 8, insbesondere 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, stehen, einsetzen. Diese Verbindungen sind von besonderem Interesse, da sie sich auf vergleichsweise einfache Art ausgehend von den entsprechenden Dialkylaminen, Dialkenylaminen, Dicycloalkylaminen, sekundären Aminen, die einen Alkyl- und Alkenylrest, einen Alkyl- und Cycloalkylrest oder einen Alkenyl- und Cycloalkylrest enthalten, herstellen lassen.

Man kann eine Verbindung der Formel (I), worin $A^1A^2 = A^3A^4$ oder $A^1A^2 = A^3A^4 = A^5A^6$ oder $A^1A^2 = A^3A^4 = A^5A^6 = A^7A^8$ ist, einsetzen. Diese Verbindungen, in denen zwei oder mehrere der Gruppen A^1A^2 , A^3A^4 , A^5A^6 und A^7A^8 einander gleich sind, sind relativ gut zugänglich.

Als Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, 3-Methylbutyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl,

6

n-Butyl und als Beispiele für Alkenyl sind Allyl, Prop-(2)-enyl, n-But-(2)-enyl, und als Beispiele für Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, 4-tert.-Butylcyclohexyl, zu nennen.

Man kann auch eine Verbindung der Formel (I), worin $A^1=A^2$, $A^3=A^4$, $A^5=A^6$ und/oder $A^7=A^8$ ist, einsetzen. Diese Verbindungen sind vergleichsweise leicht zugänglich und deshalb von Interesse.

Man kann auch eine Verbindung der Formel (I), worin $A^1 = A^2 = A^3 = A^4$ oder $A^1 = A^2 = A^3 = A^4 = A^5 = A^6$ oder $A^1 = A^2 = A^3 = A^4 = A^5 = A^6 = A^7 = A^8$ ist, einsetzen. Diese vorstehend genannten Verbindungen, in denen vier, sechs oder acht der Reste A^1 bis A^8 gleich sind, sind aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit ebenfalls von Interesse.

Es ist auch möglich, eine Verbindung der Formel (I), worin A^1A^2 oder A^1A^2 und A^3A^4 oder A^1A^2 und A^3A^4 und A^5A^6 oder A^1A^2 und A^3A^4 und A^5A^6 und A^7A^8 direkt oder über O oder N- A^9 miteinander zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring mit 5 oder 6 Ringgliedern verbunden sind, einzusetzen. Dementsprechend enthalten diese Verbindungen einen, zwei, drei oder vier der vorstehend erwähnten Ringe.

Es ist ferner möglich, eine Verbindung der Formel (I), worin A^1A^2 oder A^1A^2 und A^3A^4 oder A^1A^2 und A^3A^4 und A^5A^6 oder A^1A^2 und A^3A^4 und A^5A^6 und A^7A^8 zu einem Ring, der das N-Atom, an dem die jeweiligen Reste A^1 bis A^8 sitzen, gegebenenfalls O oder N- A^9 und CH_2 -Gruppen als Ringglieder umfaßt, verbunden sind, einzusetzen. In dieser Stoffgruppe bilden das N-Atom mit den an ihnen jeweils befindlichen Resten A^1 bis A^8 beispielsweise einen Hexahydropyridinring, Tetrahydropyrrolring, einen Hexahydropyrazinring oder Morpholinring. Dementsprechend enthalten diese Verbindungen einen, zwei, drei oder vier der vorstehend erwähnten Ringe.

In der Verbindung der Formel (I) steht B^- , wie bereits eingangs erwähnt, für einen einwertigen Säurerest oder das Äquivalent eines mehrwertigen Säurerestes,

insbesondere den Rest einer anorganischen Mineralsäure, einer organischen Carbonsäure, einer aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure.

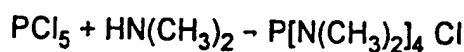
Üblicherweise setzt man eine Verbindung der Formel (I), worin B^- für F^- , Cl^- , Br^- , J^- , HF_2^- , BF_4^- , $C_6H_5SO_3^-$, $p-CH_3-C_6H_5SO_3^-$, HSO_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, insbesondere für F^- , Cl^- , Br^- , J^- , HF_2^- , BF_4^- , steht, ein.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, seien als Beispiele für Verbindungen der Formel (I) genannt:

Tetrakis(dimethylamino)phosphoniumchlorid
Tetrakis(diethylamino)phosphoniumchlorid
Tetrakis(dimethylamino)phosphoniumbromid
Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid
Tetrakis(dipropylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(diethylamino)(dimethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tetrakis(dibutylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(diethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(cyclopentylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(dipropylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(dibutylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(cyclohexylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(diallylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(dihexylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(diethylamino)(dihexylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(dimethylamino)(diheptylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(diethylamino)(diheptylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tetrakis(pyrrolidino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tetrakis(piperidino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tetrakis(morpholino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(piperidino)(diallylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(pyrrolidino)(ethylmethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid
Tris(pyrrolidino)(diethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid.

Man kann auch ein Gemisch zweier oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) verwenden. Besonders einfach gestaltet sich dies, wenn man Gemische von Verbindungen der Formel (I) verwendet.

Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Dialkylaminen herstellen. Aus der nachfolgenden Gleichung ist die Umsetzung unter Verwendung von Dimethylamin zu entnehmen:



Man kann aber auch Phosphorpentachlorid stufenweise mit unterschiedlichen sekundären Aminen, beispielsweise Dialkylaminen, zur Reaktion bringen, um unsymmetrisch substituierte Verbindungen der Formel (I) zu erhalten. Weitere Möglichkeiten, Verbindungen der Formel (I) zu synthetisieren, sind von R. Schwesinger et al., Angew. Chem. 103 (1991) 1376 und R. Schwesinger et al., Chem. Ber. 127 (1994) 2435 bis 2454 beschrieben.

Komponente b):

In dem in der Verbindung der Formel (II) enthaltenen linearen oder verzweigten Alkoxy-polyoxyalkyl-Rest der Formel $-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_p\text{R}^5$ können gleiche oder unterschiedliche Alkoxy-Einheiten miteinander verknüpft sein.

Die Anzahl der in der Verbindung der Formel (II) enthaltenen linearen oder verzweigten Alkoxy-polyoxyalkyl-Reste beträgt vorzugsweise 1 oder 2.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (II) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dimethyl-di(ethoxypolyoxypropyl)-ammoniumchlorid, Dimethyl-di(ethoxypolyoxypropylmethylether)-ammoniumchlorid, Dimethyl-(ethoxypolyoxypropyl)-(ethoxypolyoxypropylmethylether)-ammoniumchlorid, Dimethyl-di(ethoxypolyoxyethyl)-ammoniumchlorid, Dimethyl-di(ethoxypolyoxyethylmethylether)-ammoniumchlorid, Dimethyl-(ethoxypolyoxyethyl)-(ethoxypolyoxyethylmethylether)-ammoniumchlorid, jeweils mit einer mittleren Kettenlänge p von 3, weiterhin Trimethyl-(ethoxypolyoxypropyl)-ammoniumchlorid und Trimethyl-(ethoxypolyoxypropylmethylether)-ammoniumchlorid, jeweils mit einer mittleren Kettenlänge p von 8, oder ein Gemisch

der genannten Verbindungen.

Die beschriebenen Verbindungen der Formel (II) lassen sich auf bekannte Weise (US-PS 3 123 641; US-PS 3 141 905) aus den entsprechenden Ethanolaminen herstellen, die nach Umsetzung mit Alkylenoxiden und anschließender Quaternisierung mit oder ohne gleichzeitiger Veretherung in guten Ausbeuten die gewünschten Verbindungen liefern.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind Octadecyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid und Benzyltrimethylammoniumchlorid.

Komponente c):

Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Hexadecyltributylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Tetraoctylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid und -chlorid.

Komponente d):

Bevorzugte Polyether der Formel (IV) im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine mittlere Molmasse zwischen 300 und 800 g/mol. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch von Polyethylenglykoldimethylethern der Kettenlängen r von 6 bis 17 und einer mittleren Molmasse von 500 g/mol. Anstelle von oder in Kombination mit Polyethern der Formel (IV) können auch Kronenether, beispielsweise 18-Krone-6, Dibenzo-18-krone-6, Benzo-18-krone-6, 15-Krone-5, Benzo-15-krone-5, Decyl-18-krone-6 und Dicyclohexyl-18-krone-6, eingesetzt werden.

Es ist als überraschend anzusehen, daß der erfindungsgemäße Katalysator zu einer starken Beschleunigung der Reaktion führt, wodurch die Halogen-Fluor-Austauschreaktion (Hallex-Reaktion) unter erheblich schonenderen Bedingungen, insbesondere niedrigeren Temperaturen und/oder kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt werden kann. Dadurch kann zugleich auch die Bildung unerwünschter

Nebenprodukte zurückgedrängt oder weitgehend vermieden werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung des beschriebenen Katalysators für Halex-Reaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, mit einem Fluorid oder einem Gemisch von Fluoriden der allgemeinen Formel (V)



worin Me für ein stöchiometrisches Equivalent eines Erdalkalimetallions, ein Alkalimetallion oder ein Tetraalkylammonium-Ion, wobei Alkyl bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome hat, steht, in Gegenwart des besagten Katalysators, in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei einer Temperatur von 40 bis 260°C umgesetzt.

Unter dem Begriff gegen Fluor austauschbares Halogen wird Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor, das durch Fluorid im Sinne einer nucleophilen Substitution ausgetauscht werden kann, verstanden.

Man setzt den erfindungsgemäßen Katalysator in einer Menge von 0,5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, ein.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators besteht darin, daß man eine Vielzahl von Verbindungen als Ausgangsmaterial für die Halex-Reaktion einsetzen kann.

So ist es möglich, als Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, eine am Kern einen gegen Fluor austauschbaren Chlor- oder Bromsubstituenten, insbesondere Chlorsubstituenten, besitzende aromatische Verbindung mit 0 bis 3 Stickstoffatomen im Kern, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren, eine nucleophile Substitution der aromatischen Verbindung begünstigenden Substituenten aufweist, einzusetzen.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, kommen als Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren aromatische Verbindungen vom Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Anthracen-, Phenanthren-, Pyrimidin- und Pyrazin-Typ sowie vom Typ benzoannellierter Ringsysteme des Pyridins (Chinolin-, Isochinolin-, Acridin-, Acridon-Typ), des Pyrimidins, Pyrazins und Piperazins (Benzodiazine des Cinnolin-, Phthalazin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Phenazin-, Phenoxazin-Typs) und deren Derivate in Betracht, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren, die nucleophile Substitution der aromatischen Verbindung begünstigenden Substituenten aufweisen. Dieser weitere, die nucleophile Substitution der aromatischen Verbindung begünstigende Substituent führt üblicherweise zu einer Aktivierung der aromatischen Verbindung, die dadurch einer Halogen-Fluor-Austauschreaktion leichter zugänglich wird.

Bei dem weiteren, die nucleophile Substitution an der aromatischen Verbindung begünstigenden Substituenten handelt es sich um -J- und -M-Substituenten, die die Elektronendichte des Aromaten herabsetzen und dadurch eine elektrophile Substitution erschweren. Der Aromat wird dadurch jedoch gegenüber einer nucleophilen Substitution aktiviert. Die aktivierende Wirkung dieser Substituenten ist besonders groß, wenn sie in ortho- oder para-Stellung zu dem gegen Fluor auszutauschenden Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor, stehen.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, seien als weitere, die nucleophile Substitution und damit die Halogen-Fluor-Austauschreaktion, insbesondere die Chlor-Fluor-Austauschreaktion begünstigende Substituenten F, Cl, Br, J, NO₂, NO, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SOCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR, OR oder ein Rest -CO-O-CO-, -CO-NR-CO-, der zwei ortho-Stellungen verknüpft, insbesondere F, Cl, NO₂, CF₃, CN, CHO, COCl, SO₂Cl, COOR, SO₂CF₃, CONRR', SO₂R, COR, bevorzugt F, Cl, NO₂, CF₃, CN, CHO, COCl, wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind, und für H, ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und die Alkyle und Aralkyle, gegebenenfalls einfach bis

dreifach halogensubstituiert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sind, genannt.

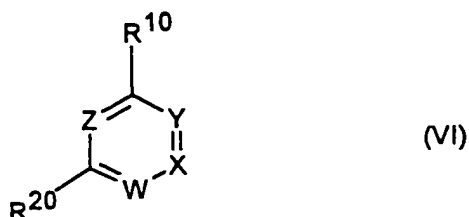
Man kann eine am Kern einen gegen Fluor austauschbaren Chlor- oder Bromsubstituenten, insbesondere Chlorsubstituenten, besitzende aromatische Verbindung einsetzen, die wenigstens einen weiteren Substituenten aus der Reihe F, Cl, Br, J, NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SOCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR oder OR oder einen Rest -CO-O-CO-, -CO-NR-CO-, der zwei ortho-Stellungen verknüpft, aufweist, wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind, und für H, ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen und die Alkyl und Aralkyle gegebenenfalls einfach bis dreifach halogensubstituiert sind.

Die vorstehend erwähnten aromatischen Verbindungen können auch zusätzliche Substituenten enthalten, beispielsweise Alkylreste, Aminogruppen, Alkylaminogruppen, Hydroxygruppen oder Alkoxygruppen.

Man kann als Ausgangsmaterial eine am Kern einen gegen Fluor austauschbaren Chlor- oder Bromsubstituenten, insbesondere Chlorsubstituenten, besitzende aromatische Verbindung, die wenigstens ein gegen Fluor austauschbares Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, als weiteren Substituenten und gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aus der Reihe F, NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR, OR, -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO- besitzt, einsetzen. Diese Ausgangsverbindungen besitzen demzufolge wenigstens zwei gegen Fluor austauschbare Halogensubstituenten, die unabhängig voneinander für Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, stehen können. Diese Verbindungen sind üblicherweise einem einfachen oder zweifachen Halogen-Fluor-Austausch zugänglich, ohne daß sie einen weiteren Substituenten aus der vorstehend genannten Reihe besitzen müssen. Sie können aber auch einen weiteren, die nucleophile Substitution der aromatischen Verbindung begünstigenden Substituenten aus der Reihe der zuvor genannten Reste besitzen. Die Anwesenheit der Substituenten erhöht die Reaktivität der aromatischen Verbindung hinsichtlich der Halogen-Fluor-

Austauschreaktion.

Mit gutem Erfolg kann man in das erfindungsgemäße Verfahren eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



worin W für N oder C-R³⁰, X für N oder C-R⁴⁰, Y für N oder C-R⁵⁰, Z für N oder C-R⁶⁰ steht, W, X und Y nicht zugleich N sind, R¹⁰, R²⁰, R³⁰, R⁴⁰, R⁵⁰, R⁶⁰ gleich oder verschieden sind und H, F, Cl, Br, J, NO₂, NO, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR, OR, einen Rest -CO-O-CO-, -CO-NR-CO- oder -CR''=CR''-CR''=CR''-, der zwei ortho-Stellungen verknüpft, bedeuten, R und R' die vorstehende Bedeutung besitzen und R'' unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und dieselbe Bedeutung wie R¹⁰ bis R⁶⁰ haben, und wenigstens einer der Reste R¹⁰ bis R⁶⁰ Chlor oder Brom, insbesondere Chlor ist, einsetzen.

Man kann eine Verbindung der Formel (VI), worin R¹⁰, R²⁰, R³⁰, R⁴⁰, R⁵⁰, R⁶⁰ gleich oder verschieden sind und insbesondere H, F, Cl, Br, NO₂, CF₃, CN, CHO, COCl, bevorzugt H, F, Cl, NO₂, CN, CHO bedeuten, einsetzen.

Man kann auch eine Verbindung der Formel (VI), worin nur einer der Reste R¹⁰ bis R⁶⁰ Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, ist, keiner der Reste W, X, Y, Z für ein Stickstoffatom steht und wenigstens einer der verbleibenden Reste aus der Gruppe R¹⁰ bis R⁶⁰ NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR, OR, -CO-O-CO-, -CO-NR-CO- oder -CR''=CR''-CR''=CR''- ist, einsetzen.

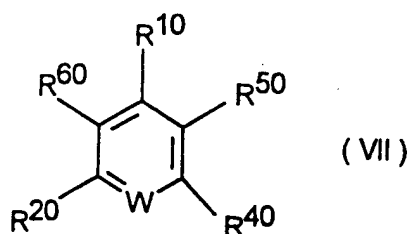
Man kann in die Halex-Reaktion eine Verbindung der Formel (VI), worin 2 oder mehrere der Reste R¹⁰ bis R⁶⁰ Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, sind, die

Reste W, X, Y, Z für 0 bis 3 Stickstoffatome stehen und die verbleibenden Reste aus der Gruppe R^{10} bis R^{60} alle Wasserstoff sein können, einsetzen.

Man kann in das Verfahren auch eine Verbindung der Formel (VI), worin nur einer der Reste R^{10} bis R^{60} Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, ist, wenigstens einer der Reste W, X, Y, Z für ein Stickstoffatom steht und die verbleibenden Reste aus der Gruppe R^{10} bis R^{60} alle Wasserstoff sein können, einsetzen.

Der Einbau wenigstens eines Stickstoffatoms in den aromatischen Ring erhöht die Reaktivität der aromatischen Verbindung derart, daß gegebenenfalls auch ohne Anwesenheit eines weiteren, die nucleophile Substitution der aromatischen Verbindung begünstigenden Substituenten ein Halogen-Fluor-Austausch stattfinden kann.

Mit gutem Erfolg kann man eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII)



worin W für N oder C- R^{30} steht, einer der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} und gegebenenfalls R^{30} , Cl, F, NO_2 , CF_3 , CN, CHO, COF, COCl, SO_2F , SO_2Cl , OCF_3 , SCF_3 , SO_2CF_3 , COOR, CONRR', SO_2R , COR oder OR ist oder zwei der Reste, die in ortho-Stellung zueinander stehen, -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO- bedeuten, wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und für H, ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, ein weiterer der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} und gegebenenfalls R^{30} Cl ist und die übrigen Reste für H, F oder Cl stehen, einsetzen.

Mit guter Aussicht auf Erfolg kann man auch eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII), worin W für N oder C- R^{30} steht, einer der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} oder der Rest R^{30} , Cl, F, NO_2 , CF_3 , CN, CHO, COF, COCl, SO_2F , SO_2Cl ,

OCF_3 , SCF_3 , SO_2CF_3 , COOR , CONRR' , SO_2R , COR oder OR ist oder zwei der Reste, die in ortho-Stellung zueinander stehen, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$ bedeuten, wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und für H , ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, ein weiterer der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} Cl ist und die übrigen Reste für H , F oder Cl stehen, einsetzen.

Die Reste $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ und $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$ betreffen allgemein zwei der Reste R^{10} bis R^{60} , die in ortho-Stellung zueinander stehen, insbesondere zwei in ortho-Stellung zueinander stehende Reste aus der Gruppe R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} und R^{60} , falls W für N steht, oder zwei in ortho-Stellung zueinander stehende Reste aus der Gruppe R^{20} , R^{30} und R^{40} , falls W für $\text{C}-\text{R}^{30}$ steht.

In der Verbindung der Formel (VII) steht einer der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} und gegebenenfalls R^{30} oder der Rest R^{30} insbesondere für Cl , F , NO_2 , CF_3 , CN , CHO , COF , COCl , OCF_3 , COOR , CONRR' , COR , OR , $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$, bevorzugt für Cl , F , NO_2 , CF_3 , CN , CHO , COOR oder COCl , R und R' bedeuten insbesondere H , ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt H oder ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, einer oder zwei der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} und gegebenenfalls R^{30} stehen für Cl und die übrigen Reste sind gleich oder verschieden und stehen für H oder Cl .

Die vorstehend aufgeführte Formel (VII) umfaßt nichtaktivierte Verbindungen, in denen einer der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} und gegebenenfalls R^{30} für Cl oder F steht und zusätzlich einer, zwei oder mehrere der Reste R^{10} , R^{20} , R^{40} , R^{50} , R^{60} und gegebenenfalls R^{30} für Cl stehen und die daraus resultierenden Verbindungen ein, zwei oder mehr Cl enthalten, falls der eine der vorstehend genannten Reste F ist, oder zwei, drei oder mehr Cl enthalten, falls der eine der vorstehend genannten Reste nicht F sondern Cl ist.

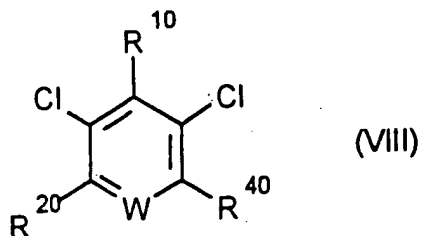
Beispiele für derartige nichtaktivierte Derivate des Pyridins, wobei in Formel (VII) W für N steht, sind 2,3-Dichlorpyridin, 2,4-Dichlorpyridin, 2,5-Dichlorpyridin, 2,6-Dichlorpyridin, 3,4-Dichlorpyridin, 3,5-Dichlorpyridin, 2,3,4-Trichlorpyridin, 2,3,5-Trichlorpyridin, 2,3,6-Trichlorpyridin, 2,4,6-Trichlorpyridin, Tetrachlorpyridin und Pentachlorpyridin sowie fluorierte Chlorpyridine, die sich infolge Teilfluorierung aus den vorstehend genannten Chlorpyridinen bilden.

Beispiele für derartige nichtaktivierte Derivate des Benzols, wobei in Formel (VII) W für C-R³⁰ steht, sind 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, aber auch fluorierte Chlorbenzole, die sich infolge Teilfluorierung aus den vorstehend genannten Chlorbenzolen bilden.

Die vorstehend aufgeführte Formel (VII) umfaßt auch Verbindungen, die einen aktivierenden Rest enthalten. Als aktivierender Rest kommen NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, COONRR', SO₂R, COR, OR, -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO-, insbesondere NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, OCF₃, COOR, CONRR', COR, OR, -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO-, bevorzugt NO₂, CF₃, CN, CHO, COCl, COOR, COR in Betracht.

Bei den Verbindungen, die einen aktivierenden Rest enthalten, ist einer der Reste R¹⁰ bis R⁶⁰ in Formel (VII), insbesondere einer der Reste aus der Gruppe R¹⁰, R²⁰, R⁴⁰, R⁵⁰, R⁶⁰, falls W für N steht, oder insbesondere der Rest R³⁰, falls W für C-R³⁰ steht, der aktivierende Rest. Der aktivierende Rest entfaltet eine besonders große Wirkung, wenn das gegen F auszutauschende Cl in ortho- oder para-Stellung zu dem aktivierenden Rest steht. In diesem Zusammenhang sei nochmals erwähnt, daß das N-Atom im Pyridinring ebenfalls im Sinne eines Chlor-Fluor-Austausches aktivierend wirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft nicht nur den Austausch von Cl in ortho-Stellung und/oder para-Stellung zu einem aktivierenden Rest, sondern auch den Austausch von Cl in den weniger begünstigten meta-Stellungen. So kann man auch Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII),



worin W für N oder C-R³⁰ steht, wobei R³⁰ NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, COONRR', SO₂R, COR, OR ist oder zwei in ortho-Stellung stehende Reste aus der Gruppe R²⁰, R³⁰, R⁴⁰ -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO- sind, insbesondere NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, OCF₃, COOR, CONRR', COR, OR ist oder zwei in ortho-Stellung stehende Reste aus der Gruppe R²⁰, R³⁰, R⁴⁰ -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO- sind, bevorzugt NO₂, CF₃, CN, CHO, COCl und R¹⁰, R²⁰, R⁴⁰ für H, F oder Cl stehen, einsetzen.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, seien folgende Stoffe, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthalten, als kleine Auswahl genannt: 4-Nitrochlorbenzol, 2-Chlornitrobenzol, 2,4-Dichlornitrobenzol, 2-Chlorbenzaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, 2-Chlorbenzonitril, 4-Chlorbenzonitril, 2-Chlorbenzoylchlorid, 4-Chlorbenzoylchlorid, 2,4-Dichlorbenzaldehyd, 2,6-Dichlorbenzaldehyd, 2,4-Dichlorbenzonitril, 2,6-Dichlorbenzonitril, 2,4-Dichlorbenzoylchlorid, 2,6-Dichlorbenzoylchlorid und 1,3,5-Trichlorbenzol.

Man setzt als Fluorid der Formel (V) Calciumfluorid, Ammoniumfluorid, Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid oder ein Gemisch derselben, insbesondere Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid oder ein Gemisch derselben, bevorzugt Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid oder ein Gemisch derselben, besonders bevorzugt Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid oder ein Gemisch derselben ein. Häufig genügt es, Kaliumfluorid allein einzusetzen.

Was das Mengenverhältnis Fluorid zu Ausgangsverbindungen anbelangt, so ist zu berücksichtigen, daß es Fälle geben kann, in denen ein Überschuß an Fluorid zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. In diesen Fällen empfiehlt es sich, das Fluorid auch im Unterschuß einzusetzen. Man setzt üblicherweise das Fluorid

der Formel (V): Äquivalent auszutauschendes Halogen im Verhältnis (0,5 bis 10):1, insbesondere (0,8 bis 5):1, bevorzugt (1 bis 2):1, besonders bevorzugt (1 bis 1,5):1 ein.

Die erfindungsgemäß durchgeführte Halex-Reaktion läßt sich in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführen. Werden Lösungsmittel verwendet, so sind sowohl dipolar aprotische und aprotische als auch protische Lösungsmittel geeignet. Geeignete dipolar aprotische Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylsulfon, Sulfolan, Dimethylformamid (DMFA), Dimethylacetamid, 1,3-Dimethylimidazolin-2-on, N-Methylpyrrolidon, Diglyme, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Acetonitril und Benzonitril. Diese Lösungsmittel können auch als Gemisch Anwendung finden.

Geeignete aprotische Lösungsmittel ohne ausgeprägten dipolaren Charakter sind aromatische Kohlenwasserstoffe oder chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol, ortho-, meta-, para-Xylol, technische Gemische isomerer Xylole, Ethylbenzol, Mesitylen, ortho-, meta-, para-Chlortoluol, Chlorbenzol und ortho-, meta-, para-Dichlorbenzol. Es können auch Gemische dieser Lösungsmittel verwendet werden.

Das aprotische oder dipolar aprotische Lösungsmittel kann in beliebigen Mengen, beispielsweise 5 bis 500 Gew.-%, verwendet werden, bevorzugt werden allerdings geringe Mengen im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält. Bei der Verwendung von protischen Lösungsmitteln liegen die eingesetzten Mengen im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält.

Die Reaktionstemperatur hängt auch von der Art der Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, ab. So erfordern vergleichsweise reaktionsträge Verbindungen in der Regel höhere Reaktionstemperaturen, während vergleichsweise reaktive Ausgangsstoffe sich bereits bei relativ niedrigen Temperaturen mit Erfolg umsetzen lassen.

Gleiches trifft auch auf die Reaktionszeiten zu. Reaktionsträge Ausgangsstoffe erfordern in der Regel längere Reaktionszeiten als reaktivere Ausgangsstoffe.

An dieser Stelle sei darauf aufmerksam gemacht, daß ein Austausch lediglich eines Halogens gegen Fluor in der Regel einfacher durchzuführen ist, als ein Austausch von zwei oder mehreren Halogenen gegen Fluor. Der zweifache oder mehrfache Halogen-Fluor-Austausch erfordert, sofern er überhaupt abläuft, üblicherweise erheblich schärfere Reaktionsbedingungen (höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten) als ein einfacher Halogen-Fluor-Austausch.

In einer Vielzahl von Fällen genügt es, das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 60 bis 250, insbesondere 90 bis 220, bevorzugt 120 bis 200°C, durchzuführen.

Die erfindungsgemäß durchgeführte Halex-Reaktion kann sowohl unter reduziertem Druck als auch unter Atmosphärendruck oder Überdruck ausgeübt werden. Diese Möglichkeit wird beispielsweise genutzt, indem geringe Mengen eines leicht siedenden aprotischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, beispielsweise Benzol, Xylol, Mesitylen, Cyclohexan oder Toluol, vor Beginn der Reaktion in die Reaktionssuspension gegeben werden. Anschließend wird ein Teil des Lösungsmittels durch Anlegen eines reduzierten Druckes zusammen mit Wasser aus der Reaktionssuspension wieder entfernt. Durch diese Verfahrensweise läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute steigern und darüberhinaus die Bildung von Nebenprodukten minimieren.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann in Abwesenheit oder Anwesenheit von Luftsauerstoff verwendet werden. Bevorzugt wird das Arbeiten unter Schutzgas, beispielsweise Argon oder Stickstoff.

Bei Durchführung des Verfahrens ist zu gewährleisten, daß während der gesamten Reaktion das Reaktionsgemisch gut durchmischt wird.

Das Verfahren läßt sich diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen.

Die nachfolgenden Beispiele belegen die Erfindung ohne sie zu beschränken.

Experimenteller Teil

Herstellung von 4-Nitrofluorbenzol

Beispiel 1

Herstellung von 4-Nitrofluorbenzol durch Umsetzung von 4-Nitrochlorbenzol mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid und Polyethylenglykoldimethylether (500 g/mol) als Katalysator.

Man legt in einem 1,5 l Vierhalskolben, der mit Thermometer, Ankerrührer und Rückflußkühler mit Blasenähler bestückt ist, 157 g (1 mol) 4-Nitrochlorbenzol, 62,7 g (1,1 mol) Kaliumfluorid und 3,99 g (0,01 mol) Tetrakis(diethylamino)-phosphoniumbromid und 40 g (0,08 mol) Polyethylenglykoldimethylether (500) als Katalysator vor. Anschließend erhitzt man unter Rühren auf die vorgegebene Reaktionstemperatur und läßt der vorgegebenen Zeit entsprechend reagieren. Nach Beendigung der Umsetzung läßt man abkühlen, löst das Reaktionsgemisch in Chlorbenzol, filtriert unlösliche Bestandteile (Salze wie KCl, KF) ab und reinigt das Wertprodukt (4-Nitrofluorbenzol) durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung von 4-Nitrofluorbenzol durch Umsetzung von 4-Nitrochlorbenzol mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid als Katalysator

Man setzt 157 g (1 mol) 4-Nitrochlorbenzol, 62,7 g (1,1 mol) Kaliumfluorid, jedoch 3,99 g (0,01 mol) Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid ein und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung von 4-Nitrofluorbenzol durch Umsetzung von 4-Nitrochlorbenzol mittels Polyethylenglykoldimethylether(500) als Katalysator.

Man setzt 157 g (1 mol) 4-Nitrochlorbenzol, 62,7 g (1,1 mol) Kaliumfluorid, jedoch 40 g (0,08 mol) Polyethylenglykoldimethylether(500) ein und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben.

	4-Nitro- chlor- benzol	Lösungs- mittel	KF/ mol	Kataly- sator	Zeit (Stunden)	Reaktions- temperatur	Umsatz %	Ausbeute %
Bsp.1	1 mol	ohne	1.1	A+B	20	180	100	88
Vgl.- bsp.1	1 mol	ohne	1.1	A 0.01 mol	20	180	80	68
Vgl.- bsp.2	1 mol	ohne	1.1	B 0.08 mol	20	180	25	<20

A=Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid

B=Polyethylenglykoldimethylether (500).

Herstellung von 2-Nitrofluorbenzol

Beispiel 2

Herstellung von 2-Nitrofluorbenzol durch Umsetzung von 4-Nitrochlorbenzol mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid und Polyethylenglykoldimethylether(500) als Katalysator.

Man legt in einem 1.5 l Vierhalskolben, der mit Thermometer, Ankerrührer und Rückflußkühler mit Blasenähler bestückt ist, 157 g (1 mol) 2-Nitrochlorbenzol, 62,7 g (1,1 mol) Kaliumfluorid und 3,99 g (0,01 mol) Tetrakis(diethylamino)-phosphoniumbromid und 40 g (0,08 mol) Polyethylenglykoldimethylether (500) als Katalysator vor. Anschließend erhitzt man unter Rühren auf die vorgegebene Reaktionstemperatur und läßt der vorgegebenen Zeit entsprechend reagieren. Nach Beendigung der Umsetzung läßt man abkühlen, löst das Reaktionsgemisch in Chlorbenzol, filtriert unlösliche Bestandteile (Salze wie KCl, KF) ab und reinigt das Wertprodukt (2-Nitrofluorbenzol) durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck.

Vergleichsbeispiel 3

Herstellung von 2-Nitrofluorbenzol durch Umsetzung von 2-Nitrochlorbenzol mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid als Katalysator.

Man setzt 157 g (1 mol) 2-Nitrochlorbenzol, 62,7 g (1,1 mol) Kaliumfluorid, jedoch 3,99 g (0,01 mol) Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid ein und arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 4

Herstellung von 2-Nitrofluorbenzol durch Umsetzung von 2-Nitrochlorbenzol mittels Polyethylenglykoldimethylether (500) als Katalysator.

Man setzt 157 g (1 mol) 2-Nitrochlorbenzol, 62,7 g (1,1 mol) Kaliumfluorid, jedoch 40 g (0,08 mol) Polyethylenglykoldimethylether(500) ein und arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben.

	2-Nitro- chlor- benzol	Lösungs- mittel	KF/ mol	Kataly- sator	Zeit (Stunden)	Reaktions- temperatur	Umsatz %	Ausbeute %
Bsp.2	1 mol	ohne	1.1	A+B	15	180	99	83
Vgl.- bsp.3	1 mol	ohne	1.1	0.01 mol A	15	180	90	68
Vgl.- bsp.4	1 mol	ohne	1.1	0.08 mol B	15	180	78	74

A=Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid

B=Polyethylenglykol(500)dimethylether

Beispiel 3

Herstellung von 2,6-Difluorobenzaldehyd durch Umsetzung von 2,6-Dichlorbenzaldehyd mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid und Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)- ammoniumchlorid als Katalysator.

Man legt in einem 1,5 l Vierhalskolben, der mit Thermometer, Ankerrührer und Rückflußkühler mit Blasenähler bestückt ist, 174 g (1 mol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd, 114 g (2 mol) Kaliumfluorid und 7,98 g (0,02 mol) Tetrakis(diethylamino)-phosphoniumbromid und 36 g (0,05 mol) Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)-ammoniumchlorid als Katalysator vor. Anschließend erhitzt man unter Rühren auf die vorgegebene Reaktionstemperatur und läßt der vorgegebenen Zeit entsprechend reagieren.

Nach Beendigung der Umsetzung läßt man abkühlen, löst das Reaktionsgemisch in Chlorbenzol, filtriert unlösliche Bestandteile (Salze wie KCl, KF) ab und reinigt das Wertprodukt 2,6-Difluorbenzaldehyd durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck.

Vergleichsbeispiel 5

Herstellung von 2,6-Difluorbenzaldehyd durch Umsetzung von 2,6-Dichlorbenzaldehyd mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid als Katalysator.

Man setzt 174 g (1 mol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd, 114 g (2 mol) Kaliumfluorid und 7,98 g (0,02 mol) Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid ein und arbeitet wie in Beispiel 3 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 6

Herstellung von 2,6-Difluorbenzaldehyd durch Umsetzung von 2,6-Dichlorbenzaldehyd mittels Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid als Katalysator.

Man setzt 174 g (1 mol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd, 114 g (2 mol) Kaliumfluorid und 36 g (0,05 mol) Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid ein und arbeitet wie in Beispiel 3 beschrieben.

	2,6-Dichlor-benz-aldehyd	Lösungs-mittel	KF/mol	Kataly-sator	Z it (Stunden)	Reaktions-temperatur	Umsatz %	Ausbeute %
Bsp.3	1 mol	ohne	2	A+B	20	165	88	69
Vgl.-bsp.5	1 mol	ohne	2	0.01 mol A	20	165	65	55
Vgl.-bsp.6	1 mol	ohne	2	0.05 mol B	20	165	42	<40

A: Tetrakis(diethylamino)phosphonium bromid

B: Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid

Beispiel 4

Herstellung von 3,5-Difluorochlorbenzol durch Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid und Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid als Katalysator.

Man legt in einem 1,5 l Vierhalskolben, der mit Thermometer, Ankerrührer und Rückflußkühler mit Blasenähler bestückt ist, 180 g (1 mol) 1,3,5-Trichlorbenzol, 114 g (2 mol) Kaliumfluorid und 7,98 g (0,02 mol) Tetrakis(diethylamino)-phosphoniumbromid und 36 g (0,05 mol) Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)-ammoniumchlorid als Katalysator vor. Anschließend erhitzt man unter Rühren auf die vorgegebene Reaktionstemperatur und läßt der vorgegebenen Zeit entsprechend reagieren.

Nach Beendigung der Umsetzung läßt man abkühlen, löst das Reaktionsgemisch in Chlorbenzol, filtriert unlösliche Bestandteile (Salze wie KCl, KF) ab und reinigt das Wertprodukt 3,5-Difluorochlorbenzol durch fraktionierte Destillation.

Vergleichsbeispiel 7

Herstellung von 3,5-Difluorochlorbenzol durch Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid als Katalysator.

Man setzt 180 g (1 mol) 1,3,5-Trichlorbenzol, 114 g (2 mol) Kaliumfluorid und 7,98 g (0,02 mol) Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid ein und arbeitet wie in Beispiel 4 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 8

Herstellung von 3,5-Difluorochlorbenzol durch Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mittels Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid als Katalysator.

Man setzt 180 g (1 mol) 1,3,5-Trichlorbenzol, 114 g (2 mol) Kaliumfluorid und 36 g (0,05 mol) Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid ein und arbeitet wie in Beispiel 4 beschrieben.

	1,3,5-Trichlorbenzol	Lösungsmittel	KF/mol	Katalysator	Zeit (Stunden)	Reaktionstemperatur	Umsatz %	Ausbeute %
Bsp.4	1 mol	ohne	2	A+B	24	190	65	61 *
Vgl.-bsp.7	1 mol	ohne	2	0.01 mol A	24	190	40	55 **
Vgl.-bsp.8	1 mol	ohne	2	0.05 mol B	24	190	<5	<5

A: Tetrakis(diethylamino)phosphonium bromid

B: Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid

* plus 35% 1,3-Dichlor-5-fluorbenzol

** plus 40% 1,3-Dichlor-5-fluorbenzol

Beispiel 5

Herstellung von 4-Fluorobenzaldehyd durch Umsetzung von 4-Chlorbenzaldehyd mittels Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid und Tetraphenylphosphoniumbromid als Katalysator.

Man legt in einem 1,5 l Vierhalskolben, der mit Thermometer, Ankerrührer und Rückflußkühler mit Blasenzähler bestückt ist, 140 g (1 mol) 4-Chlorbenzaldehyd,

57 g (1 mol) Kaliumfluorid und 3,99 g (0,01 mol) Tetrakis(diethylamino)-phosphoniumbromid und 4,19 g (0,01 mol) Tetraphenylphosphoniumbromid als Katalysator vor. Anschließend erhitzt man unter Rühren auf die vorgegebene Reaktionstemperatur und läßt der vorgegebenen Zeit entsprechend reagieren. Nach Beendigung der Umsetzung läßt man abkühlen, löst das Reaktionsgemisch in Chlorbenzol, filtriert unlösliche Bestandteile (Salze wie KCl, KF) ab und reinigt das Wertprodukt (4-Fluorobenzaldehyd) durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck.

Ausbeute 104 g (84%).

Vergleichsbeispiel 9

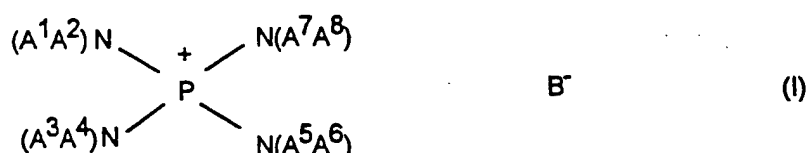
Herstellung von 4-Fluorobenzaldehyd durch Umsetzung von 4-Chlorbenzaldehyd mittels Tetraphenylphosphoniumbromid als Katalysator.

Man setzt 140 g (1 mol) von 4-Fluorobenzaldehyd, 57 g (1 mol) Kaliumfluorid und 8,4 g (0,02 mol) Tetraphenylphosphoniumbromid ein und arbeitet wie in Beispiel 5 beschrieben.

Ausbeute 32 %.

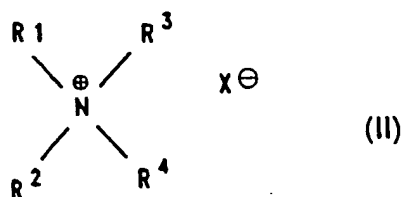
Patentansprüche

1. Katalysator für Halogen-Fluor-Austauschreaktionen an Aromaten, bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen der Komponente a) sowie mindestens einer Verbindung der Komponente b), c) und/oder d), wobei die Komponenten
- a) ein Amidophosphoniumsalz der Formel (I)



worin $A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6, A^7, A^8$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, für ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, oder $A^1A^2, A^3A^4, A^5A^6, A^7A^8$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und direkt oder über O oder $N-A^9$ miteinander zu einem Ring mit 3 bis 7 Ringgliedern verbunden sind, A^9 für ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und B^- einen einwertigen Säurerest oder das Äquivalent eines mehrwertigen Säurerests bedeutet,

- b) eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel (II)



worin

R^1, R^2, R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und

einen linearen oder verzweigten Alkoxy-polyoxyalkyl-Rest der Formel

$-(C_mH_{2m}O)_pR^5$ bedeuten, worin R^5 für einen linearen oder verzweigten

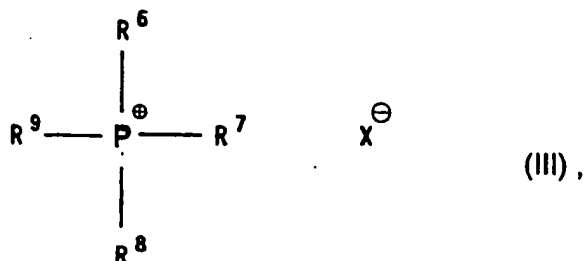
Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen oder für C_1 - C_4 -Alkyl-aryl steht, m

eine ganze Zahl von 1 bis 10 und p eine Zahl von 1 bis 15 bedeuten; oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; oder einen unsubstituierten Phenyl- oder Naphthylrest; oder einen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, wobei die Substituenten die Bedeutung Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, CF₃ oder Cyano haben; und

X[⊖] ein Anion ist;

und

c) eine quartäre Phosphoniumverbindung der Formel (III)



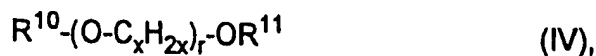
worin

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und

einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen; oder einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest oder einen C₁-C₄-Alkyl-arylrest, wobei Aryl die Bedeutung Phenyl oder Naphthyl hat und die besagten Substituenten Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano bedeuten;

X[⊖] wie vorstehend definiert ist; und

d) ein Kronenether oder ein Polyether der Formel (IV)



worin

R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeuten;

x eine ganze Zahl von 2 bis 6 und

r eine Zahl von 0 bis 20 ist,
bedeuten.

2. Katalysator nach Anspruch 1, bestehend aus Komponente a) und b), wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 einen linearen oder verzweigten Alkoxypolyoxyalkyl-Rest der Formel $-(C_m H_{2m} O)_p R^5$ - bedeutet, oder bestehend aus Komponente a) und d).

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, des gesamten Katalysators ausmacht.

4. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine oder mehrere der Verbindungen
Tetrakis(dimethylamino)phosphoniumchlorid,
Tetrakis(diethylamino)phosphoniumchlorid,
Tetrakis(dimethylamino)phosphoniumbromid,
Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid,
Tetrakis(dipropylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(diethylamino)(dimethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tetrakis(dibutylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(diethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(cyclopentylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(dipropylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(dibutylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(cyclohexylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(diallylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(dihexylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(diethylamino)(dihexylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(dimethylamino)(diheptylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(diethylamino)(diheptylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tetrakis(pyrrolidino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tetrakis(piperidino)phosphoniumchlorid oder -bromid,

Tetrakis(morpholino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(piperidino)(diallylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(pyrrolidino)(ethylmethyldiamino)phosphoniumchlorid oder -bromid,
Tris(pyrrolidino)(diethylamino)phosphoniumchlorid oder -bromid ist.

5. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) eine oder mehrere der Verbindungen Dimethyl-di(ethoxypolyoxypropyl)-ammoniumchlorid, Dimethyl-di(ethoxypolyoxypropylmethylether)-ammoniumchlorid, Dimethyl-(ethoxypolyoxypropyl)-(ethoxypolyoxypropylmethylether)-ammoniumchlorid, Dimethyl-di(ethoxypolyoxyethyl)-ammoniumchlorid, Dimethyl-di(ethoxypolyoxyethylmethylether)-ammoniumchlorid, Dimethyl-(ethoxypolyoxyethyl)-(ethoxypolyoxyethylmethylether)-ammoniumchlorid, jeweils mit einer mittleren Kettenlänge p von 3, oder Trimethyl-(ethoxypolyoxypropyl)-ammoniumchlorid und Trimethyl-(ethoxypolyoxypropylmethylether)-ammoniumchlorid, jeweils mit einer mittleren Kettenlänge p von 8 ist.

6. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) eine oder mehrere der Verbindungen Hexadecyltributylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Tetraoctylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -bromid ist.

7. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente d) ein Gemisch von Polyethylenglykoldimethylethern der Kettenlängen r von 6 bis 17 ist.

8. Katalysator nach Anspruch 1, bestehend aus Tetrakis(diethylamino)-phosphoniumbromid oder -chlorid und einem Polyethylenglykoldimethylether, oder bestehend aus Tetrakis(diethylamino)phosphoniumbromid oder -chlorid und Trimethyl(ethoxypolyoxypropyl)ammoniumchlorid.

9. Verwendung des Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1

bis 8 für Halogen-Fluor-Austauschreaktionen an Aromaten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, mit einem Fluorid oder einem Gemisch von Fluoriden der allgemeinen Formel (V)



worin Me für ein stöchiometrisches Equivalent eines Erdalkalimetallions, ein Alkalimetallion oder ein Tetraalkylammonium-Ion steht, in Gegenwart des besagten Katalysators, in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei einer Temperatur von 40 bis 260°C umgesetzt.

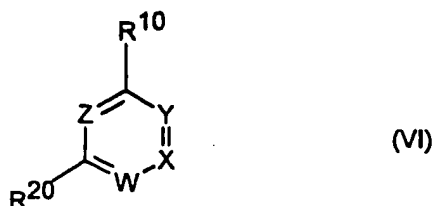
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Menge von 0,5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, eingesetzt wird.

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung, die gegen Fluor austauschbares Halogen enthält, eine am Kern einen gegen Fluor austauschbaren Chlor- oder Bromsubstituenten besitzende aromatische Verbindung mit 0 bis 3 Stickstoffatomen im Kern, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren, die nucleophile Substitution der aromatischen Verbindungen begünstigenden Substituenten aufweist, einsetzt.

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine am Kern einen gegen Fluor austauschbaren Chlor- oder Bromsubstituenten besitzende aromatische Verbindung, die wenigstens einen weiteren Substituenten aus der Reihe F, Cl, Br, J, NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SOCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR oder OR oder einen Rest -CO-O-CO-, -CO-NR-CO-, der zwei ortho-Stellungen verknüpft, aufweist, wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind, und für H, ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen und die Alkyle und Aralkyle gegebenenfalls einfach bis dreifach halogensubstituiert sind, einsetzt.

13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine am Kern einen gegen Fluor austauschbaren Chlor- oder Bromsubstituenten besitzende aromatische Verbindung, die wenigstens ein gegen Fluor austauschbares Chlor oder Brom als weiteren Substituenten und gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aus der Reihe F, NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR, OR, -CO-O-CO- oder -CO-NR-CO- besitzt, einsetzt.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



worin W für N oder C-R³⁰, X für N oder C-R⁴⁰, Y für N oder C-R⁵⁰, Z für N oder C-R⁶⁰ steht, W, X und Y nicht zugleich N sind, R¹⁰, R²⁰, R³⁰, R⁴⁰, R⁵⁰, R⁶⁰ gleich oder verschieden sind und H, F, Cl, Br, J, NO₂, NO, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, CONRR', SO₂R, COR, OR, einen Rest -CO-O-CO-, -CO-NR-CO- oder -CR''=CR''-CR''=CR''-, der zwei ortho-Stellungen verknüpft, bedeuten, R und R' die vorstehende Bedeutung besitzen und R'' unabhängig voneinander, gleich oder verschieden sind und dieselbe Bedeutung wie R¹⁰ bis R⁶⁰ haben, und wenigstens einer der Reste R¹⁰ bis R⁶⁰ Chlor oder Brom ist, einsetzt.

15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (VI), worin nur einer der Reste R¹⁰ bis R⁶⁰ Chlor oder Brom ist, keiner der Reste W, X, Y, Z für ein Stickstoffatom steht und wenigstens einer der verbleibenden Reste aus der Gruppe R¹⁰ bis R⁶⁰ NO₂, CF₃, CN, CHO, COF, COCl, SO₂F, SO₂Cl, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, COOR, COONRR', SO₂R, COR, OR, -CO-O-CO-, -CO-NR-CO- oder -CR''=CR''-CR''=CR''- ist, einsetzt.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (VI), worin zwei oder mehrere der Reste R^{10} bis R^{60} Chlor oder Brom sind, die Reste W, X, Y, Z für 0 bis 3 Stickstoffatome stehen und die verbleibenden Reste aus der Gruppe R^{10} bis R^{60} alle Wasserstoff sein können, einsetzt.

17. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fluorid der Formel (V) Calciumfluorid, Ammoniumfluorid, Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid oder ein Gemisch derselben einsetzt.

18. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fluorid der Formel (V): Äquivalent auszutauschendes Halogen im Verhältnis (0,5 bis 10):(1), insbesondere (0,8 bis 5): (1), bevorzugt (1 bis 2):(1) einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J31/02 C07C17/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	WO 98 05610 A (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY ; PASENOK SERGEJ (DE); KOLOMEITSEV AL) 12 February 1998	1-18
A	US 5 502 235 A (ZETTLER MARK W ET AL) 26 March 1996	1-18
A	EP 0 523 671 A (HOECHST AG) 20 January 1993	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 1998

Date of mailing of the international search report

08.05.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9805610 A	12-02-98	NONE	

US 5502235 A	26-03-96	AU 4164596 A	19-07-96
		CA 2209141 A	04-07-96
		EP 0800506 A	15-10-97
		FI 972742 A	27-08-97
		WO 9620168 A	04-07-96

EP 0523671 A	20-01-93	DE 59205077 D	29-02-96
		ES 2083631 T	16-04-96
		JP 2501723 B	29-05-96
		JP 6157426 A	03-06-94
		US 5463148 A	31-10-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00332

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J31/02 C07C17/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	WO 98 05610 A (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY ; PASENOK SERGEJ (DE); KOLOMEITSEV AL) 12. Februar 1998 ---	1-18
A	US 5 502 235 A (ZETTLER MARK W ET AL) 26. März 1996 ---	1-18
A	EP 0 523 671 A (HOECHST AG) 20. Januar 1993 -----	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08.05.98

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00332

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der- Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9805610 A	12-02-98	KEINE	
US 5502235 A	26-03-96	AU 4164596 A	19-07-96
		CA 2209141 A	04-07-96
		EP 0800506 A	15-10-97
		FI 972742 A	27-08-97
		WO 9620168 A	04-07-96
EP 0523671 A	20-01-93	DE 59205077 D	29-02-96
		ES 2083631 T	16-04-96
		JP 2501723 B	29-05-96
		JP 6157426 A	03-06-94
		US 5463148 A	31-10-95

